

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WtGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
15. SEPTEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

Nr. 844 896  
KLASSE 12 0 GRUPPE 22  
F 2963 IV c / 12 0

Dr. Ernst Hartmann, Leverkusen-Bayerwerk  
ist als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

**Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten**

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 4. April 1944 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 8. November 1951  
Patenterteilung bekanntgemacht am 29. Mai 1952

Organische Isocyanate werden im allgemeinen durch Phosgenieren von organischen primären Aminen hergestellt. An Stelle des primären Amins kann auch sein Chlorhydrat oder ein Abkömmling hiervon, beispielsweise eine Carbaminsäure, verwendet werden. Schließlich kann man bei der Herstellung von Di- oder Polyisocyanaten von Zwischenprodukten der Phosgenierung ausgehen, z. B. solchen, die neben freien Amingruppen bereits Carbaminsäurechloridgruppen enthalten.

Organische Isocyanate wurden bisher diskontinuierlich hergestellt. Hierbei werden Temperaturstufen von etwa  $-6^{\circ}$  bis  $+160^{\circ}\text{C}$  durchschritten. Dabei werden gewisse Temperaturbereiche in verschieden langen Zeitintervallen eingehalten. Diese

Notwendigkeit stellt an die technische Ausführung der Apparatur, die bekanntlich gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich ist, sehr hohe Ansprüche, da bei Temperaturschwankungen infolge von Wärmeausdehnungserscheinungen leicht Störungen auftreten, die gerade bei diesem Prozeß im Hinblick auf die Eigenschaften des Phosgens sehr nachteilig sind.

Es wurde gefunden, daß man zur Vermeidung dieser Wärmeausdehnungserscheinungen und ihrer Folgen die Apparatur in eine Mehrzahl von Einzelaggregaten gliedern muß, so daß für jedes Temperaturgebiet ein besonderer Apparat entsprechender Größe eingerichtet wird und der einzelne Apparat nur innerhalb eines geringen Temperaturintervalls

beansprucht wird. Gemäß der Erfindung werden organische Isocyanate durch Phosgenieren von organischen primären Aminen oder von durch Phosgenieren in ein Isocyanat umwandelbaren Abkömmlingen hiervon dadurch hergestellt, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich verschiedene Gefäße durchfließt, in denen es bei steigender Temperatur mit Phosgen behandelt wird.

Das Verfahren ist im folgenden an Hand der Zeichnung erläutert: Aus einem Gefäß 1 fließt ein Gemisch, welches durch Eintragen eines organischen Amins oder seiner Abkömmlinge in eine kalte Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel erhalten wird, durch den Hahn 2 in das Gefäß 3. Dort mischt es sich mit bereits vorhandenem Reaktionsgemisch und wird auf eine Temperatur von z. B.  $-6$  bis  $+20^{\circ}$  oder von  $20$  bis  $60^{\circ}$  oder von  $60$  bis  $80^{\circ}$  aufgeheizt. In das Gefäß wird bei 4 Phosgen zugeführt. Das Phosgen wird von der Flüssigkeit aufgenommen. Nach einer bestimmten Verweilzeit im Gefäß 3 verläßt das Reaktionsgemisch dieses durch den Überlauf 5. Es fließt nunmehr in das Gefäß 6, welches z. B. auf etwa  $140^{\circ}$  geheizt wird. Auch hier wird, und zwar bei 7, Phosgen zugeführt. Das Reaktionsgemisch fließt durch den Überlauf 8 nunmehr in das Gefäß 9. Dort wird es z. B. auf  $160^{\circ}$  geheizt. In diesem Gefäß geht die Schlußphosgenierung durch Einleiten von Phosgen bei 10 vor sich. Das fertig ausreagierte Gemisch wird nunmehr über den Überlauf 11 in ein Vorratsgefäß 12 abgezogen. Die Reaktionsgefäße 3, 6 und 9 sind mit Rührern 13, 14 und 15, mit Thermometern 16, 17 und 18 sowie mit einer Entlüftung über die Kühler 19, 20 und 21 versehen. Durch die Entlüfter wird unverbrauchtes Phosgen mit gebildetem Chlorwasserstoff abgezogen. Die Phosgenzuführung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom erfolgen.

Die Ausbeute ist bei dem kontinuierlichen Verfahren nach der Erfindung etwa gleich groß wie bei den bisherigen diskontinuierlichen Verfahren. Da die Störungen vermieden werden, die durch Temperaturschwankungen und ihrer Folgen hervorgerufen werden, wird viel Arbeitszeit eingespart und das Produktionsvermögen der Apparatur wesentlich gesteigert. Es beträgt bei gleicher Dimensionierung der Reaktionsgefäße etwa das Zwei- bis Dreifache des mit der bisherigen diskontinuierlichen Arbeitsweise Möglichen.

#### Beispiel 1

Eine Lösung von  $500$  kg 1, 2, 4-Toluyldiamin in  $1000$  kg o-Dichlorbenzol läßt man zu einer Lösung von  $400$  kg Phosgen in  $800$  kg o-Dichlorbenzol laufen bei einer Temperatur von etwa  $0^{\circ}$ . Das so hergestellte Zwischenprodukt, vermutlich das Chlorhydrat des Monocarbaminsäurechlorids von 1, 2, 4-Toluyldiamin, suspendiert in o-Dichlorbenzol,

kommt in das Gefäß 1. Von hier aus läßt man es in Mengen von etwa  $140$  l/Std. kontinuierlich in das Gefäß 3 laufen bei gleichzeitigem Einleiten von etwa  $30$  kg Phosgen pro Stunde. Gefäß 3 faßt etwa  $300$  l und wird auf  $60$  bis  $80^{\circ}$  gehalten. Entsprechend dem Zulauf aus Gefäß 1 fließt der Überschuß in Gefäß 6, dessen Inhalt ebenfalls etwa  $300$  l beträgt. Hier wird unter Einleiten von etwa  $30$  kg Phosgen pro Stunde eine Temperatur von etwa  $140^{\circ}$  gehalten. Aus Gefäß 6 fließt der Überschuß nach Gefäß 9 mit  $300$  l Inhalt. Die Temperatur beträgt dort etwa  $160^{\circ}$ . Hier wird durch Einleiten von etwa  $30$  kg Phosgen pro Stunde die Phosgenierung vollendet. Die fast klare Lösung, die etwa  $35$  kg 1, 2, 4-Toluyldiisocyanat in  $140$  l enthält, läuft in das Vorratsgefäß 12 und von da zur kontinuierlichen Destillation. Leistung pro Stunde etwa  $35$  kg Diisocyanat.

Nach dem bisherigen diskontinuierlichen Verfahren lassen sich in den drei Gefäßen zu je  $300$  l nur  $12$  bis  $14$  kg Diisocyanat pro Stunde herstellen.

#### Beispiel 2

In eine Lösung von  $500$  kg Hexamethyldiamin in  $3500$  kg o-Dichlorbenzol wird bei  $80$  bis  $90^{\circ}$  so lange  $\text{CO}_2$  eingeleitet, bis kein  $\text{CO}_2$  mehr aufgenommen wird. Es bildet sich eine Suspension der Carbaminsäure des Hexamethyldiamins. Diese Suspension kommt in Gefäß 1 und läuft von hier mit einer Geschwindigkeit von ebenfalls etwa  $140$  l pro Stunde in das Gefäß 3. Hier wird die Carbaminsäure durch Einleiten von Phosgen bei einer Temperatur von etwa  $0^{\circ}$  unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in das Carbaminsäurechlorid übergeführt. Das Gefäß 3 faßt  $600$  l. Der Überschuß von 3 fließt nach Gefäß 6 mit  $300$  l Inhalt. Die Temperatur wird auf etwa  $140^{\circ}$  gehalten. Von 6 fließt der Überschuß nach Gefäß 9 mit  $300$  l Inhalt. Hier wird bei  $160^{\circ}$  zu Ende phosgeniert. In 3 werden etwa  $20$  kg Phosgen, in 6 und 9 je etwa  $30$  kg Phosgen pro Stunde eingeleitet. Aus 9 fließen stündlich etwa  $140$  l klare Lösung ab, die etwa  $20$  kg Hexamethyldiisocyanat enthalten.

Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise leistet die Apparatur nur etwa  $10$  kg Hexamethyldiisocyanat pro Stunde.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Phosgenieren von organischen primären Aminen oder von durch Phosgenieren in ein Isocyanat umwandelbaren Abkömmlingen hiervon, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich verschiedene Gefäße durchfließt, in denen es bei steigender Temperatur mit Phosgen behandelt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

